

УДК 536-12:54-143:546.62'30'65

## О НЕМОНОТОННЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВАХ АІ-ПМ-РЗМ

© 2011 г. В. И. Ладьянов<sup>1,2</sup>, С. Г. Меньшикова<sup>2</sup>, М. Г. Васин<sup>1</sup>,

А. Л. Бельтюков<sup>1,2</sup>, В. В. Маслов<sup>3</sup>

E-mail: las@pti.udm.ru; svetlmensh@mail.ru; albeltyukov@mail.ru

Получены временные зависимости вязкости расплавов  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$ ,  $Al_{86}Ni_8La_6$  при различных температурах после фазового перехода кристалл–жидкость. Обнаружено немонотонное изменение вязкости с течением времени, обусловленное разрушением неравновесного микрогетерогенного состояния расплава, унаследованного от исходного многофазного сплава. Предложен механизм немонотонной релаксации неравновесных микрогетерогенных расплавов в рамках динамической теории молекулярного поля, предполагающей возникновение в системе иерархии времен релаксации. Получена теоретическая временная зависимость вязкости расплавов, качественно согласующаяся с экспериментальными данными.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе Al (80–90 ат. %) с переходными и редкоземельными металлами (ПМ и РЗМ) имеют высокую склонность к аморфизации и в аморфном состоянии отличаются высокими прочностными характеристиками по сравнению с литыми промышленными алюминиевыми сплавами при сохранении пластичности и коррозионной стойкости [1, 2]. Частичная кристаллизация аморфных лент, в результате которой формируются наночастицы Al, приводит к дополнительному повышению их механической прочности [3]. Дальнейшее повышение аморфизирующей способности и улучшение свойств аморфных сплавов связано с возможностью влияния на формирование их структуры в процессе получения путем температурно-временной обработки расплава перед закалкой. Возможность такого подхода применительно к жидким сплавам Al-ПМ-РЗМ подтверждается результатами рентгенодифракционных исследований модельного сплава  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  [4], которые свидетельствуют о высокой степени микрогетерогенности его строения, а также о значительных изменениях композиционного и топологического порядка в расплаве при нагреве и последующем охлаждении.

Также известно, что многокомпонентные сплавы, в том числе расплавы на основе алюминия, после плавления могут находиться в неравновесном состоянии [5]. При этом процесс релаксации к

равновесному состоянию может проходить в течение многих часов. Часто в расплаве после плавления фиксируются метастабильные состояния [5, 6], для выхода из которых требуется дополнительное внешнее воздействие (термическое, механическое, электромагнитное и т.д.). Ранее [7, 8] при исследовании температурных и временных зависимостей вязкости жидких сплавов системы Al-ПМ-РЗМ нами были обнаружены немонотонные релаксационные процессы, предположительно обусловленные распадом неравновесного микрогетерогенного состояния расплава, унаследованного от многофазного твердого состояния. Многообразие и противоречивость явлений, связанных с временной нестабильностью в металлических расплавах, указывает на существование различных причин их появления [9–11], особенно в случае микрогетерогенных систем. Природа и механизмы этих явлений остаются неясными и требуют дальнейшего изучения.

В настоящей работе проведены исследования временных зависимостей кинематической вязкости модельных жидких сплавов  $Al_{87}Ni_8Y_5$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и  $Al_{86}Ni_8La_6$  при различных температурах и предложен возможный механизм немонотонных релаксационных процессов, обнаруженных в расплавах после фазового перехода кристалл–жидкость.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы выплавляли в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона после предварительного вакуумирования рабочей камеры до давления  $10^{-2}$  Па. Исходными компонентами при выплавке сплавов служили элементы с содержанием основного металла: алюминий 99.99, лантан 99.99, иттрий

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск.

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт Термофизики новых материалов Удмуртского государственного университета, Ижевск.

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев.

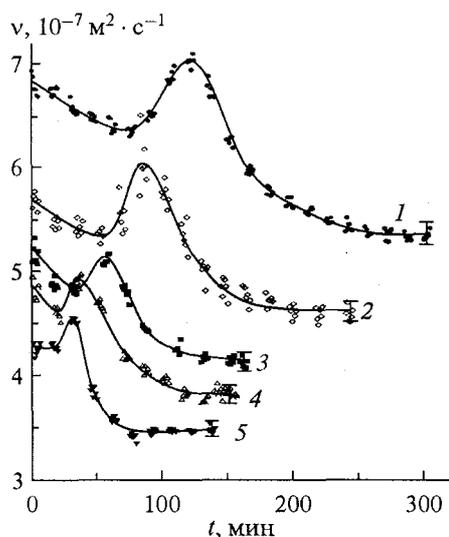


Рис. 1. Временные зависимости вязкости расплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$  при температурах  $900^\circ\text{C}$  (кривая 1),  $1000^\circ\text{C}$  (2),  $1100^\circ\text{C}$  (3),  $1200^\circ\text{C}$  (4) и  $1300^\circ\text{C}$  (5).

99.8, церий 99.9 и электролитический никель 99.96 (мас. %).

Временные зависимости вязкости расплавов,  $v(t)$ , были получены при различных перегревах выше температуры ликвидуса. При этом образец нагревали от комнатной температуры до заданной со скоростью 30–40 град/мин и проводили измерения в течение длительной изотермической выдержки. Измерения вязкости проводили методом затухающих крутильных колебаний [12] на автоматизированной установке [13] в защитной атмосфере очищенного гелия. В качестве тиглей использовали цилиндрические стаканчики из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С целью исключения неконтролируемого влияния оксидной пленки в качестве второй торцевой поверхности в тигель поверх образца помещали крышку из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выполняющую роль второй торцевой поверхности. Конструкция крышки позволяла ей плотно прилегать к поверхности расплава в ходе всех измерений, т.е. крышка свободно перемещалась в вертикальном направлении вдоль оси тигля, а при возникновении крутильных колебаний двигалась вместе с тиглем. Общая среднеквадратичная ошибка измерения вязкости не превышает 4% при ошибке единичного измерения не более 2.5%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Временные зависимости вязкости жидких сплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$ ,  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ ,  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ , полученные при различных температурах, приведены на рис. 1 и 2. Все полученные зависимости  $v(t)$  имеют

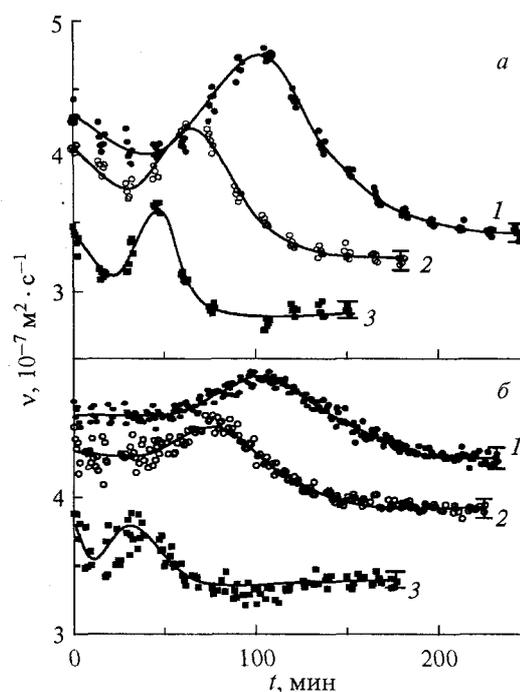


Рис. 2. Временные зависимости вязкости жидких сплавов  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (а) при температурах  $900^\circ\text{C}$  (1),  $1050^\circ\text{C}$  (2),  $1200^\circ\text{C}$  (3) и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$  (б) при  $900^\circ\text{C}$  (1),  $1000^\circ\text{C}$  (2) и  $1200^\circ\text{C}$  (3).

сложный вид: на фоне уменьшающейся с течением времени вязкости наблюдается ярко выраженный пик. Относительная величина этого пика и значение времени, при котором он проявляется, уменьшаются при увеличении температуры перегрева расплавов по отношению к ликвидусу. По временным зависимостям вязкости были определены значения времени релаксации  $\tau_r$  расплавов как время, в течение которого в изотермических условиях устанавливаются постоянные значения вязкости. Температурная зависимость времени релаксации расплавов приведена на рис. 3. Время релаксации жидких сплавов вблизи температур ликвидуса составляет порядка 200 мин и уменьшается с повышением температуры расплава по экспоненциальному закону.

Известно, что жидкости, в том числе и металлические расплавы, представляют собой бесконечно вырожденные по структурным состояниям квазиэнергодические системы. Это приводит к значительным трудностям их теоретического описания. Кроме того, анализируемые нами экспериментальные данные были получены сразу после плавления, т.е. расплав находился в неравновесном состоянии. Квазиэнергодичность и неравновесность системы рассматриваются нами в качестве основных причин появления максимума на изотермах вязкости расплавов Al-Ni-РЗМ.

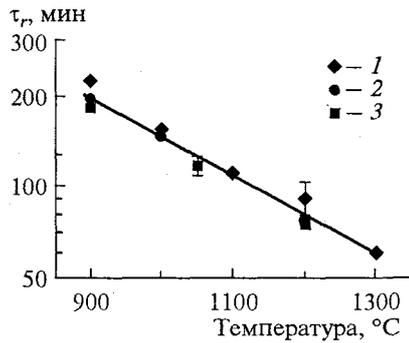


Рис. 3. Температурная зависимость времени релаксации расплавов  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$  (1),  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$  (2) и  $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$  (3) в изотермических условиях.

Предположим, что расплав сразу по завершении фазового перехода кристалл–жидкость находится в неравновесном микрогетерогенном состоянии, обусловленном наличием в нем атомных микрогруппировок с упорядочением по типу кристаллических фаз, свойственных сплаву заданного химического состава (предположительно микрогруппировок на основе тугоплавких химических соединений  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_4\text{La}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Y}$  и др.). Расстворение последних приводит к необратимому изменению структурного состояния расплава и его постепенному приближению к равновесному состоянию. Одним из основных параметров, оказывающих влияние на вязкость расплава, является концентрация (количество на единицу объема) этих микрогруппировок. В начале изотермической выдержки расплава размер микрогруппировок достаточно велик, а их концентрация мала и не оказывает существенного влияния на вязкость. Когда концентрация приближается к некоторому предельному значению  $c_{cr}$  (“перколяционному” пределу), влияние становится более существенным. Динамика этого процесса необратима, а время релаксации зависит от концентрации. Вблизи  $c_{cr}$  эту зависимость можно представить степенной функцией

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right)(c_{cr} - c)^{-p},$$

где  $\tau_0$  – временной масштаб релаксации,  $p$  – критический показатель,  $c$  – концентрация микрогруппировок,  $E_v$  – энергия активации вязкого течения,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – газовая постоянная. Изменение концентрации микрогруппировок, по нашему мнению, определяется двумя процессами: диспергированием крупных микрогруппировок и диссоциацией наиболее мелких. Первый процесс (диспергирование) приводит к увеличению концентрации неравновесных микрогруппировок в расплаве, второй (диссоциация) – к уменьшению их общего количества. Это измене-

ние можно представить в виде полуэмпирической временной зависимости

$$c(t, T) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{cut}}\right) \left[ c^* - (c^* - c_0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{dis}}\right) \right], \quad (1)$$

где  $\tau_{dis} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{dis}}{kT}\right)$  – время диспергирования,

$\tau_{cut} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{cut}}{kT}\right)$  – время диссоциации,  $c^*$  и  $c_0$  –

максимальная и начальная концентрации микрогруппировок,  $E_{dis}$  и  $E_{cut}$  – энергии активации диспергирования и диссоциации соответственно,  $k$  – постоянная Больцмана. Поскольку релаксационная динамика процессов, происходящих при изотермической выдержке неравновесных микрогетерогенных расплавов, необратима, для их описания необходимо использовать неравновесную динамическую теорию [14]. Динамику релаксационных процессов неравновесной системы можно описать, используя представление об иерархии времен релаксации [15], причина возникновения которой заключается во фрустрировании системы и в сложном коллективном характере движения атомов. Пространство состояний системы в этом случае представляет собой бесконечное число первоначально статистически независимых областей (долин), которые с течением времени объединяются между собой (приходят к взаимному термодинамическому равновесию). На временах наблюдения  $\Delta t$ , значительно превосходящих максимальное время релаксации системы,  $\Delta t \gg \tau_{max}$ , ее можно считать равновесной, поскольку за это время она успевает перейти из какой-либо точки фазового пространства в любую другую. Уменьшение времени наблюдения,  $\Delta t \ll \tau_{max}$ , приводит к делению фазового пространства на изолированные области (“лагуны”, или “долины”), статистически не связанные между собой, т.е. система может перейти из какой-либо точки этой “лагуны” только в любую другую точку той же “лагуны”. Т.е. на время  $\Delta t$  система заперта в ограниченной области фазового пространства. Дальнейшее уменьшение времени наблюдения ведет к дальнейшему делению “лагун” на более мелкие. Релаксация в этом случае представляет собой не один процесс, а иерархию параллельных релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации. В этом случае выражение для вязкости может быть представлено в виде [14]

$$\eta(\omega) = \eta_0 + \frac{\eta_0 \pi}{\tau_0 \sqrt{\gamma}} \exp\left(\frac{-1}{\omega \tau_0}\right), \quad (2)$$

где  $\omega$  – частота крутильных колебаний вискозиметра,  $\eta_0$  – вязкость расплава без неравновесных

микрогруппировок,  $\gamma$  – величина, обратная восприимчивости системы. Полагая, что концентрация неравновесных микрогруппировок находится вблизи перколяционного предела  $c_{cr}$ , с учетом (1) можно записать

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_0 (c_{cr} - c(t, T)) = \\ &= \gamma_0 \left( c_{cr} - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{cut}}\right) \left( c^* - (c^* - c_0) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{dis}}\right) \right) \right). \end{aligned}$$

Временные зависимости вязкости неравновесного микрогетерогенного расплава, вычисленные по формуле (2) при различных температурах, приведены на рис. 4. Полученные кривые качественно хорошо согласуются с временными зависимостями вязкости, полученными экспериментально (рис. 1 и 2). В частности, наблюдается сдвиг максимума временной зависимости в сторону меньших времен при увеличении температуры расплава, при этом высота и ширина пика уменьшаются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных исследований временных зависимостей вязкости расплавов  $Al_{86}Ni_8La_6$ ,  $Al_{86}Ni_8Ce_6$  и  $Al_{87}Ni_8Y_5$  обнаружены немонотонные релаксационные процессы, которые, по нашему мнению, вызваны распадом неравновесной микрогетерогенной структуры расплавов, унаследованной от многофазных твердых образцов. Для перехода расплавов в равновесное состояние вблизи ликвидуса необходимы длительные изотермические выдержки, при этом повышение температуры расплавов приводит к снижению времени их релаксации. Предложен механизм немонотонной релаксации неравновесных микрогетерогенных расплавов, предполагающий совместное влияние на вязкость процессов диспергирования и диссоциации неравновесных атомных микрогруппировок. Проведена теоретическая качественная оценка временной зависимости вязкости расплавов, которая хорошо согласуется с зависимостями, полученными экспериментально.

Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации режимов температурно-временной обработки расплава при получении

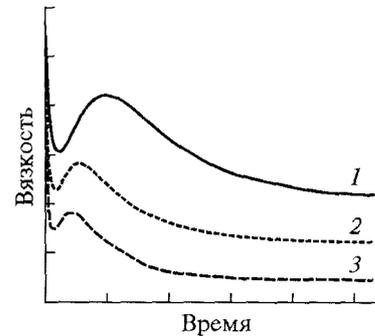


Рис. 4. Теоретические временные зависимости вязкости микрогетерогенных расплавов при температурах  $T_1$  (линия 1),  $T_2$  (2) и  $T_3$  (3) при условии  $T_1 > T_2 > T_3$ .

аморфных и нанокристаллических сплавов на основе системы Al-ПМ-РЗМ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P., Masumoto T. // J. Appl. Phys. 1988. V. 27. L280.
2. He Y., Poon S.J., Shiflet G.J. // Science. 1988. V. 241. P. 1640.
3. Inoue I. // Progr. Mater. Sci. 1998. V. 43. P. 1640.
4. Маслов В.В., Слуховский О.И., Носенко В.К. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 2003. Т. 25. № 11. С. 1471.
5. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. // Расплавы. 1999. № 5. С. 32.
6. Попель П.С. // Расплавы. 2005. № 1. С. 22.
7. Ладьянов В.И., Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т. 27. № 5. С. 687.
8. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G. et al. // Phys. Chem. Liq. 2008. V. 46. P. 71.
9. Баум Б.А., Игошин И.Н. и др. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 102.
10. Lad'yanov V.I., Vasin M.G., Logunov S.V. et al. // Phys. Rev. B. 2000. P. 12107.
11. Замятин В.М., Баум Б.А., Мезенина А.А. и др. // Расплавы. 2010. № 5. С. 19.
12. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955. 206 с.
13. Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. // ПТЭ. 2008. № 2. С. 155.
14. Vasin M.G., Lad'yanov V.I. // 13th Int. Conf. Liquid and Amorphous Metal. Ekaterinburg, 2007. P. 147.
15. Bertin E., Bouchaud J.-P. // J. Phys. A. 2002. № 35. P. 3039.